

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AM

(11)Publication number : 09-245832

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
C07D257/02  
H01M 6/16

(21)Application number : 08-050595

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.1996

(72)Inventor : KANAZAWA YUKO  
MIWA TOSHIYUKI  
NARITA NOZOMI

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC LIQUID

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolytic liquid for a battery with excellent conservation characteristic in high temperature environments by adding a specified amount of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane to a non-aqueous electrolytic liquid for a battery.

SOLUTION: As a solute, LiPF<sub>6</sub> is dissolved in a solution produced by adding either dimethyl carbonate or diethyl carbonate to a mixed liquid consisting of ethylene carbonate and propylene carbonate to give a non-aqueous electrolytic liquid for a battery. To the non-aqueous electrolytic liquid, 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane is so added to be within 20-400ppm range. Consequently, even if the battery is left in high temperature environments for a long duration, HF produced in the electrolytic liquid is neutralized and removed to lower the HF concentration and thus increase of the inner resistance of the battery can be suppressed and the charging and discharging capacity can be retained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 2 4 5 8 3 2

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 9 月 19 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 10/40			H01M 10/40	A
C07D257/02			C07D257/02	
H01M 6/16			H01M 6/16	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 5 0 5 9 5

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 3 月 7 日

(71) 出願人 0 0 0 2 3 7 7 2 1

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号

(72) 発明者 金澤 祐子

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 富士  
電気化学株式会社内

(72) 発明者 美和 俊之

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 富士  
電気化学株式会社内

(72) 発明者 成田 望

東京都港区新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 富士  
電気化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 一色 健輔 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液

(57) 【要約】

【課題】 電池が高温環境下に長期間置かれた場合であっても、HF の低減化を図り、電池の内部抵抗の増大を抑制すること。

【解決手段】 リチウム二次電池を始めとする各種電池で用いられる非水電解液は、電池が高温環境下に長期間置かれると、フッ化水素 (HF) の多量生成が生じる。これによって、電池では、内部抵抗が増大して充放電容量の低下が引き起こされる。本発明にあつては、前記非水電解液に 1, 4, 8, 11 - テトラアザシクロテトラデカンなる物質を添加し、電解液中で生成された HF の中和除去を行って、HF の低減化を図る。これによって、電池の内部抵抗の増大を抑制し、充放電容量を保持することができ、電池の保存性の向上を図ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電池用非水電解液に 1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンを添加してなることを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】 前記 1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンを前記非水電解液に対し 20 乃至 400 ppm の範囲内で添加してなることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液。

【請求項 3】 前記非水電解液は、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとからなる混合液にジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートの何れか 1 種を加えてなる溶媒に対し、溶質として LiPF<sub>6</sub> を溶解してなる溶液を用いてなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の非水電解液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池を始めとする各種電池で用いられる非水電解液の改良に係り、特に、高温環境下における保存特性に優れた電池用非水電解液に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池などの各種電池では、有機溶媒に例えばリチウム塩などの電解質を溶解してなる非水電解液を用いているものがある。ここで、前記有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）などが 1 種単独若しくは 2 種以上混合で用いられている。また、前記電解質としては、例えば、LiPF<sub>6</sub> や LiBF<sub>4</sub> などが用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記非水電解液を用いた電池にあっては、例えば 80℃ 程度の高温環境下に置かれた状態で長期間、例えば 1 ヶ月程保存されると、内部抵抗が増大して充放電容量が低下することがあり問題となっていた。これは、非水電解液において HF（フッ化水素）の生成が熱の影響で促進され、電解液中の含有 HF が増加したのが原因であるとされている。すなわち、非水電解液では、含有 HF 量が増加すると有機溶媒の重合化が進み、本来の電解液として能力が損なわれて劣化が起きる。そして、この有機溶媒の重合化により生成された重合物が電池の電極側に対し、電極表面を覆ったり、またイオンの出入りの障害となったりして物理的に作用し、内部抵抗の増大が引き起こされるものと考えられている。

【0004】 本発明は、前記事情に鑑みなされたものであって、その目的は、電池が高温環境下に長期間置かれた場合であっても、HF の低減化を図り、電池の内部抵抗の増大を抑制し得るような非水電解液を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 前記目的を達成するために、本発明に係る非水電解液は、電池用非水電解液に 1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンを添加してなる。このように 1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンが添加されていることによって、非水電解液では、電池が高温環境下に長期間置かれた場合であっても、生成された HF が中和除去される。これにより、電解液中で生成された HF を低減させることができるので、有機溶媒の重合化を軽減して電池の内部抵抗の増大を抑制し、充放電容量の低下を抑制することができる。

【0006】 特に、前記 1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンを前記非水電解液に対し 20 乃至 400 ppm の範囲内で添加すれば、HF の低減を十分に行うことができ、電池の充放電容量の保持を図ることができる。

【0007】 また、前記非水電解液は、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとからなる混合液にジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートの何れか 1 種を加えてなる溶媒に対し、溶質として LiPF<sub>6</sub> を溶解してなる溶液を用いてなる。このような溶液からなる非水電解液に対し、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカンの添加が行われることで、高性能かつ優れた保存特性を備えた非水電解液となり、これを電池に用いることで高品質な電池を提供することができる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下に本発明に係る非水電解液について添付図面に基づき説明する。本発明に係る非水電解液は、リチウム二次電池を始めとする各種電池で用いられる電解液であり、その主要成分は、有機溶媒に例えばリチウム塩などの電解質を溶解してなる溶液からなる。

【0009】 ここで、前記有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、1, 2-ジメトキシエタン（DME）などが 1 種単独若しくは 2 種以上混合で用いられる。また、前記電解質としては、例えば、LiPF<sub>6</sub> や LiBF<sub>4</sub> などがある。

【0010】 このような非水電解液にあっては、高温環境下に置かれ長期間保存されると、フッ化水素（HF）が多量に生成されるという。以下の表 1 は、非水電解液を約 80℃ の環境下に置いて約 1 ヶ月間保存したときの保存前と保存後の非水電解液の含有 HF 量を調べたものである。ここで用いた非水電解液は、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）とジメチルカーボネート（DMC）とを重量比 1 : 1 : 2 で混合してなる溶媒に、LiPF<sub>6</sub> を 1 mol / リットル

ル溶解させたものである。また、非水電解液はテフロン容器内に貯留されて保存された。

【 0 0 1 1 】

【 表 1 】

表 1 80℃・1ヶ月保存の前及び後における電解液の含有HF量

	保存前	80℃・1ヶ月保存後
含有HF量(ppm)	45	228

この表 1 から、非水電解液の含有HF量が保存によって相当量増加することが認められる。このようにして多量生成されたHFは、非水電解液を構成する有機溶媒の重合を引き起こし、電池の内部抵抗を増大させて、電池の容量低下を招くとされている。

【 0 0 1 2 】そこで、本発明にあっては、1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン（以下は、TACTDと省略して表すものとする。）を非水電解液に添加して、前記HFが生成されたときにHFの中和除去を行うものである。ここで、TACTDとは、組成式C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>、分子量200.3で、常温においては、通常、白色粉末状となる物質である。

表 2 80℃・1ヶ月保存の前及び後における電解液の含有HF量

	TACTD 添加量(ppm)	電解液の含有HF量(ppm)	
		保存前	80℃・1ヶ月保存後
サンプル1	15	43	126
サンプル2	20	49	55
サンプル3	200	43	47
サンプル4	400	51	57

この表 2 より、TACTDが添加されていない表 1 の電解液に比べ、TACTDが添加されているサンプル 1 乃至 4 に係る電解液の方が、保存後のHFの増加量が少ないことから、TACTDによってHFの除去がなされているものと言える。特に、TACTDの添加量が20ppm以上のサンプル 2 乃至 4 の電解液では、サンプル 1 の電解液に比べて含有HF量にあまり変化がみられず、HFの除去が十分行われているものと言える。

【 0 0 1 5 】このことから、非水電解液が高温環境下で長期間保存された場合でも、TACTDの添加によってHFを低減できることが確認された。

【 0 0 1 6 】次に、TACTDが添加された非水電解液を実際に電池に用いて試験を行った。まず、このTACTDの添加による電池の充放電性能への影響について調べた。ここでは、前記表 1 で用いた電解液と同じ組成の電解液を用いて、これにTACTDを添加したものと添加しないものとを2種類用意した。TACTDを添加したものについては、添加量をそれぞれ5ppm, 20ppm, 200ppm, 400ppm, 500ppm, 1000ppmに設定した。そして、各非水電解液についてスパイラル形二次電池を組み立てた。

【 0 0 1 7 】ここで、スパイラル形二次電池について詳述する。この電池は、図 1 に示すように、円筒状の負極

【 0 0 1 3 】以下の表 2 は、TACTDが添加された非水電解液を高温環境下で長期間保存した場合の保存前と保存後について非水電解液の含有HF量を調べまとめたものである。ここでは、前記表 1 で用いた電解液と同じ組成を有する非水電解液に、それぞれ15ppm, 20ppm, 200ppm, 400ppmの割合でTACTDを添加したものをそれぞれサンプル 1 乃至 4 とし、各電解液に対し前記と同じ条件、即ち保存温度約80℃及び保存期間約1ヶ月で保存を行った。

【 0 0 1 4 】

【 表 2 】

極 2 の内部に、正極シート 4 と負極シート 6 との間にポリプロピレン製の多孔質フィルムセパレータ 8 を挟んで渦巻き状に巻回してなる電極群 10 が収装され、負極極 2 の開口端部にポリプロピレン製絶縁ガasket 12 を介して安全弁付正極端子板 14 が封止されてなる。正極シート 4 は、正極活物質のLiCoO<sub>2</sub>と導電材のカーボン粉末と結着剤のPTFEの水性ディスパーションとを重量比100:10:10の割合で混合し、水でペースト状に混練してなる正極合剤を厚さ30μmのアルミニウム箔の両面に塗着し、乾燥、圧延して、所定の大きさに切断し、帯状に成形したものである。この正極シート 4 には、シートの長手方向に対して垂直に一部の正極合剤をはぎ取ってむき出しとなったアルミニウム箔表面にチタン製の正極リード板 16 がスポット溶接により取り付けられている。正極シート 4 には1枚あたり約6.0gのLiCoO<sub>2</sub>が塗着している。また、負極シート 6 は、負極カーボン材料を銅金属箔に塗着した後、乾燥、圧延し、所定の大きさに切断して帯状に成形したものである。そして、負極シート 6 には、シートの長手方向に対して垂直に一部の負極合剤をはぎ取ってむき出しとなった銅金属箔表面にニッケル製の負極リード板 18 がスポット溶接により取り付けられている。前記正極リード板 16 は電極群 10 の上端部より延出して正極端子

板14の下面にスポット溶接により接続されており、他方前記負極リード板18は電極群10の下端部より延出し、電極群10の下端面と負極缶4の内底面との間に介設されたポリプロピレン製絶縁底板20を貫通して、負極缶4の内底面にスポット溶接により接続されている。そして、負極缶内部には、TACTDの添加後直ちに前記非水電解液が約2.3ml注液され、電池は単三型電池(14.5φmm×50mm)になっている。

【0018】これら組み立てられた電池に対しそれぞれ、電流密度1mA/cm<sup>2</sup>、終止電圧3.0~4.2V間で充放電サイクル試験を行った。そして、各サイクル毎に電池の放電容量を測定して、横軸にサイクル数、縦軸に放電容量を取り、図2に示すようなTACTDの添加量別に電池のサイクル特性を得た。尚、ここでTACTDを添加していないものについては添加量0ppmとして表した。

【0019】この図2から、TACTDの添加量が500ppm及び1000ppmの電池では、100サイクル経る前に放電容量の減少が見られ、TACTDの添加による影響があることが認められる。これに対し、TACTDの添加量が400ppm乃至5ppmの電池では、TACTDを添加していないものと同じように、100サイクル間にわたり放電容量が安定しており、TACTDの添加による影響が比較的少ないものと認められる。以上から、TACTDの添加による影響を少なくするためには、TACTDの添加量を400ppm以下に設定する必要があることがわかった。

【0020】次に、前記結果に基づき、電池を高温環境下に置き長期間保存する試験を行った。まず、TACTDの添加量別に電池の保存期間とその内部抵抗との関係を調べた。ここでは、前記表1で用いられた電解液と同じ組成を有する非水電解液を用い、これにTACTDを添加したものと添加しないものとを2種類用意した。TACTDを添加したものについては、添加量をそれぞれ15ppm、20ppm、200ppm、400ppmに設定した。そして、各非水電解液について図1のスパイラル形二次電池を組み立て、各電池について約80℃の高温環境下で保存を行い、添加直後、1ヶ月後、2ヶ月後及び3ヶ月後における電池の内部抵抗を測定した。図3は、この結果を、横軸を保存期間、縦軸を内部抵抗としグラフに示したものである。尚、ここでTACTDを添加していないものについては添加量0ppmとして表した。

【0021】この図3から、TACTDを添加していないものについては、保存期間が経過する毎に内部抵抗が増大しているのが認められる。これに対して、TACTDを添加したものについては、前記添加していないものに比べ、内部抵抗の増加が抑制されているのが認められる。特に、TACTDの添加量が20ppm乃至400ppmの電池では、内部抵抗の増加率が比較的小さく、

3ヶ月経過後の増加量もあまり大きくないことから、TACTDの添加量を20ppm以上に設定するのが好ましいことがわかった。

【0022】さらに、TACTDの添加量別に電池の充放電サイクル特性を調べた。ここでも、非水電解液として、前記表1で用いられた電解液と同じ組成を有する非水電解液を用い、この電解液にTACTDを添加したものと添加しないものとを2種類用意した。TACTDを添加したものについては、添加量をそれぞれ15ppm、20ppm、200ppm、400ppmに設定した。そして、各非水電解液について図1のスパイラル形二次電池を組み立て、各電池について約80℃の高温環境下で1ヶ月間保存した。その後、常温環境下、即ち温度20℃で、各電池に対し前記場合と同じ条件で充放電サイクル試験を行った。図4は、TACTDの添加量別に電池のサイクル特性を示したものである。尚、ここで、TACTDを添加していないものについては添加量0ppmとして表した。

【0023】この図4から、TACTDを添加していないものについては、初回サイクルから放電容量が0となり、高温環境下における長期保存によって相当劣化しているものと認められる。これに対しTACTDを添加したものについては、サイクル特性に改善が見られた。しかしながら、TACTDの添加量が15ppmの電池については、100サイクル経る前に放電容量がほぼ0となり、十分なサイクル特性が得られなかった。これに対し、TACTDの添加量が20ppm乃至400ppmの電池では、100サイクル間にわたり放電容量が安定していて、十分な充放電性能が得られた。これらのことから、十分な充放電サイクル特性を確保するには、非水電解液に対するTACTDの添加量を20ppm以上に設定する必要があることがわかった。

【0024】以上の試験結果から、非水電解液に対するTACTDの添加量は20~400ppmの範囲内に設定するのが好ましいことがわかった。

【0025】

【発明の効果】前記発明の実施の形態で説明したように、本発明に係る非水電解液によれば、電池用非水電解液に1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカンを添加することで、電池が高温環境下に長期間置かれた場合であっても、電解液中で生成されたHFを中和除去してHFの低減を図ることができるので、有機溶媒の重合を軽減して電池の内部抵抗の増大を抑制し、充放電容量を保持することができ、電池の保存性の向上を図ることができる。

【0026】特に、1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカンを非水電解液に対し20乃至400ppmの範囲内で添加すれば、HFの低減を十分に行うことができ、電池の充放電容量の保持を図ることができる。

【0027】また、前記非水電解液として、エチレンカ

一ボネートとプロピレンカーボネートとからなる混合液にジメチルカーボネートまたはジエチルカーボネートの何れか1種を加えてなる溶媒に対し、溶質としてLiPF<sub>6</sub>を溶解してなる溶液を用いれば、高性能かつ優れた保存特性を備えた非水電解液を作成でき、これを電池に用いることで高品質な電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

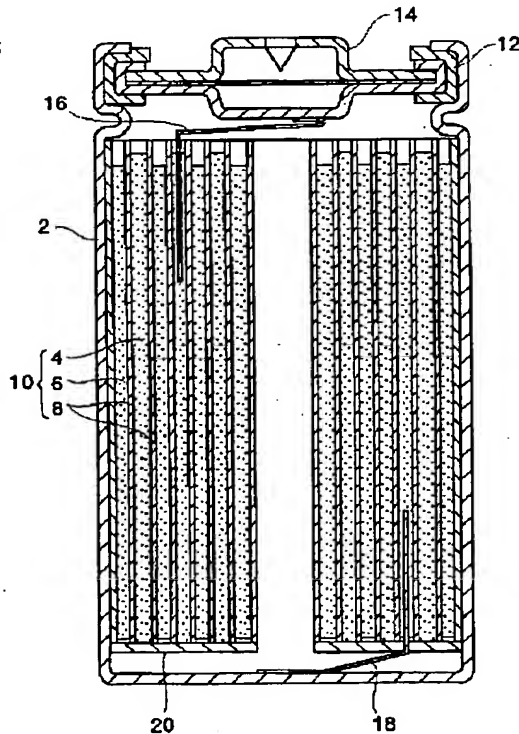
【図1】試験で用いたスパイラル形二次電池の内部構造を示した縦断面図である。

【図2】TACTDの添加量別に電池の充放電サイクル特性を示したグラフである。

【図3】TACTDの添加量別に電池の保存期間とその内部抵抗との関係を示したグラフである。

【図4】80℃の高温環境下で1ヶ月間保存された電池

【図1】



の充放電サイクル特性をTACTDの添加量別に示したグラフである。

【符号の説明】

2 負極箔

4 正極シート

ト

6 負極シート

8 セバレー

タ

10 電極群

12 ガスケット

ット

14 正極端子板

16 正極リ

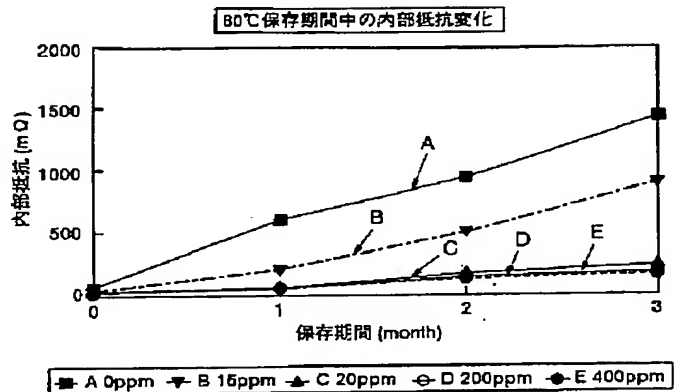
ード板

18 負極リード板

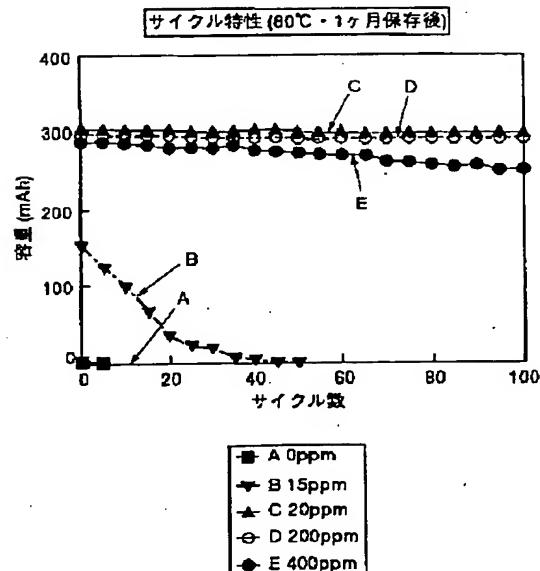
20 絶縁底

板

【図3】



【図4】



【 図 2 】

